

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-133407

(43)Date of publication of application : 22.05.1990

(51)Int.Cl.

C08F 8/04
C08L 53/02

(21)Application number : 63-285775

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.1988

(72)Inventor : HATTORI IWAKAZU
OSHIMA NOBORU

(54) SHAPE MEMORY MATERIAL, SHAPE MEMORY MOLDED PRODUCT AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart to a material high shape recovery properties by heat treatment and to improve the strength properties, ozone resistance, workability, etc., by hydrogenating a specific block copolymer.

CONSTITUTION: A vinyl aromatic compound (a) is polymerized in a hydrocarbon solvent in the presence of an organolithium initiator, and a polar compound (b) and 1,3-butadiene (c) are added to the product, to carry out polymerization. The component (a) and/or the component (c) are added to the product to carry out polymerization to produce a block copolymer containing block chains of formula A-B-C [wherein A is a polymer block which contains 90wt.% or more component (a) and has a number-average molecular weight (Mn) of 5,000-70,000; B is a butadiene polymer block wherein the content of 1,2-vinyl bonds is 5-30%, the content of trans-1,4 bonds is 75% or less and the Mn is 30,000-300,000; C is A or a butadiene polymer block wherein the content of 1,2-vinyl bonds is less than B, and the Mn is 5,000-70,000]. The obtained copolymer is hydrogenated to produce the title material which is thermoplastic polymer wherein 80% or more of the olefinically unsaturated bonds are hydrogenated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2692195号 ✓

(45)発行日 平成9年(1997)12月17日

(24)登録日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/04			C 0 8 F 8/04	
C 0 8 J 5/00			C 0 8 J 5/00	
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 53/02			C 0 8 L 53/02	
// C 0 8 L 53: 02				

請求項の数7 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭63-285775

(22)出願日 昭和63年(1988)11月14日

(65)公開番号 特開平2-133407

(43)公開日 平成2年(1990)5月22日

(73)特許権者 999999999

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 服部 岩和

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内

(72)発明者 大嶋 昇

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 山口 和

審査官 杉原 進

(56)参考文献 特開 平2-133406 (J P, A)

(54)【発明の名称】 形状記憶材料、形状記憶成形物及びその使用方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に、一般式A-B-C、

(ただし、

Aはビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする数平均分子量5,000~7,000の重合体ブロック、

Bは1,2ビニル結合が5%以上30%未満、トランス1,4結合が75%以下、数平均分子量が30,000~300,000のブタジエン重合体ブロック、

Cはビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする数平均分子量5,000~7,000の重合体ブロックもしくは1,2ビニル結合が重合体ブロックBよりも低く、数平均分子量が5,000~70,000のブタジエン重合体ブロックである)

で表わされるブロック連鎖を含むブロック共重合体中の

2

オレフィン性不飽和結合を80%以上水素化してなる熱可塑性重合体を含有する形状記憶材料。

【請求項2】請求項1記載の熱可塑性重合体100重量部に対して5~100重量部の無機充填剤を添加してなる形状記憶材料。

【請求項3】請求項1又は2記載の形状記憶材料を射出成形、押出成形、又はコンプレッション成形して得た形状記憶成形物。

【請求項4】成形物がスイッチ、ギブス、型取り材、スポーツ用防具材、玩具、造花、及び室内インテリア用品から選ばれたものであることを特徴とする請求項3記載の成形物。

【請求項5】請求項3記載の形状記憶成形物を延伸又は拡張処理して得た熱収縮性を有する形状記憶成形物。

【請求項6】熱収縮性を有する成形物がガラスの保護

3

材、競技場の柱の保護材、熱収縮性のカップリングデバイス、電線被覆材、結束チューブ、フィルム、及び積層体から選ばれたものであることを特徴とする請求項5記載の成形物。

【請求項7】請求項3または4記載の形状記憶成形物を40～110℃の温度において所望の形状に変形し、変形させた成形物をそのまま0～40℃の温度に冷却して形状を固定し、次いで40～110℃の温度に加熱して成形物の変形前の形状に回復させることを特徴とする形状記憶成形物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、強度特性、耐オゾン性等の特性に優れ、加熱処理により高い形状回復特性を示し、かつ射出成形等の加工性に優れる熱可塑性重合体からなる形状記憶材料を提供するものである。

〔従来の技術〕

形状記憶材料は一般に該重合体の成形物に成形温度未満の温度で変形を与え、次いで該重合体のガラス転移温度もしくは結晶融点以下に冷却して変形を固定し、使用に際しては該重合体のガラス転移温度もしくは結晶融点以上、成形温度未満の温度に加熱することによって与えた変形を除去し、形状を回復させるものである。

このような形状記憶材料として例えば特開昭55-93806号公報には高トランス-1,4-ポリイソプレンを用いた重合体が開示されている。

しかしながらこの形状記憶材料には形状回復時間が長いという欠点がある。

特開昭59-53528号公報にはポリノルボルネンが超高分子量となることならびにガラス転移温度が室温付近にあることを利用した形状記憶材料が記載されている。

しかしながら、このポリノルボルネン形状記憶材料も分子量が非常に高くなり、加工性が悪くなる欠点や形状回復時間が長いという問題点がある。

特開昭60-28433号公報にはガラス転移温度が室温付近になるように調整した共重合体を架橋すると、形状記憶材料となることが記載されている。しかしながら、このタイプの形状記憶材料は架橋反応が必要なこと、形状回復時間が長いなどの問題点がある。

特開昭60-36538号公報には分子量4万以上のポリカプロラクタムを主成分とする無架橋発泡体を、さらに架橋反応を行うと形状記憶材料となることが記載されている。しかしながら、加工工程が複雑であるとか、形状回復が不十分などの問題がある。

特開昭63-145309号公報にはトランスポリオクテナマーを用いた形状記憶材料のかつら型取り用途が記載されている。しかしこれは形状回復時間が長いという問題点がある。

特開昭63-179955号公報には結晶性ブロック共重合体と温度25℃～150℃の範囲に融点を有する低融点の結晶

4

性重合体との組成物が、また特開昭63-179956号公報には結晶性ブロック共重合体と芳香族系重合体との組成物が形状記憶材料となることが記載されている。そしてこれらの重合体組成物の1成分である結晶性ブロック共重合体としてはビニル芳香族化合物重合体ブロックと高トランス1,4共役ジエン化合物重合体ブロックを含むブロック共重合体が開示されている。しかしながら、これらは成形体を固定する成分と変形を固定する成分が分れているために形状回復時間が長く、形状回復率も低い。さらに、主鎖に不飽和二重結合を有するために、耐候性、耐熱性、耐オゾン性が劣り問題である。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上述べたとおり、これまでに知られている形状記憶材料は形状回復時間および形状回復率の点でまだ十分な形状記憶特性を持っているとは言えない。

本発明者はポリビニル芳香族化合物重合体ブロックとビニル結合を有するポリブタジエン重合体ブロックとを含むブロック共重合体を水素化することによって得られるブロック共重合体を形状記憶材料とすることを試みた。

従来、有機リチウム等の周期律表IA金属化合物を用いた重合触媒のリビング重合特性を利用することによりビニル芳香族単量体および共役ジエン単量体を順次重合するか、或いは必要により末端カップリング反応を行って、ビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体とのブロック共重合体を得ることは既によく知られている。これらのブロック共重合体は比較的ビニル芳香族化合物の含有量が少ない場合は熱可塑性エラストマーと呼ばれるゴム材料、プラスチック改質剤、粘着剤等の分野で広く用いられている。また比較的ビニル芳香族化合物の含有量が多い場合は透明性と耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られ、食品包装容器分野を中心に広く用いられている。

しかしこれらのブロック共重合体は不飽和二重結合を有するため、耐候性、耐熱性に劣る問題点がある。そこでこの解決策として不飽和二重結合を水素化する方法がいくつか提案されている（特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭62-12802号公報、特公昭63-4841号公報、特公昭63-5401号公報、特公昭63-5402号公報、など）。他方、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体を水素化した重合体の結晶性については、Kautschuk+Gummi-Kunststoffe、第37巻、284ページ、1984年に記載されているが、これが形状記憶材料に応用できることは記載されていない。

以上のようにブロック共重合体の2つのビニル芳香族化合物等に挟まれた共重合ジエン部の不飽和二重結合を水素化することによって結晶性のポリメチレン鎖とし、ポリメチレン鎖の含量をコントロールされた重合体が形状記憶材料となることはこれまで全く知られていなかった。

5

〔課題を解決するための手段および作用〕

本発明者らは、(ポリビニル芳香族化合物) - (ポリブタジエン) - (ポリビニル芳香族化合物もしくはポリブタジエン) ブロック共重合体を水素化することによって、水素化されたブタジエン部の結晶融点および結晶融解熱をコントロールする方法を鋭意検討した結果、特定の構造を持った各重合体ブロックを組み合わせたブロック共重合体を水素化することによって優れた形状記憶性を保持し、かつ流動性が良好であり、各種の加工、特に射出成形性が容易にできる形状記憶材料が得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は

水素化される前のブロック共重合体が一般式A-B-C、

(ただし、

Aはビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする数平均分子量5,000~7,000の重合体ブロック、

Bは1,2ビニル結合が5%以上、30%未満、トランス1,4結合が75%以下、数平均分子量が30,000~300,000のブタジエン重合体ブロック、

Cはビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする数平均分子量5,000~7,000の重合体ブロックもしくは1,2ビニル結合が重合体ブロックBよりも低く、数平均分子量が5,000~70,000のブタジエン重合体ブロックである)

で表わされるブロック連鎖を含むブロック共重合体であり、このようなブロック共重合体中のオレフィン性不飽和結合を80%以上水素化してなる熱可塑性重合体を含有する形状記憶材料を提供することを目的とする。上記ブタジエン重合体ブロックB及びCの1,2ビニル結合%は、1,4結合(シス及びトランス)と1,2ビニ結合の合計量に対する1,2ビニル結合含量をいう。

水素化前のブロック重合体は分子中にA-B-Cの重合体ブロック連鎖を含むものであって、最も簡単なブロック共重合体は(A-B-C)の構造を有するものであるが、(A-B-C-A-B-C)、(A-B-C)_n-Xなどのマルチブロック重合等も含む。(ただしXはアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジメチルジクロロケイ素、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロルメチルベンゼンなどのカップリング剤残基、nは2~4の整数である。)

水素化前のブロック共重合体を構成する各重合体ブロックのうち、重合体ブロックAはビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする数平均分子量が5,000~70,000の重合体ブロックである。

ビニル芳香族が90重量%未満ではガラス転移温度が低くなるため、形状記憶性が劣り、熱可塑性重合体としての強力が低下する。

一方、数平均分子量が5,000未満では形状記憶性が劣

6

り、70,000を越えると流動性が悪くなり、加工性が低下する。

重合体ブロックBは1,2ビニル結合が5%以上、30%未満、トランス1,4結合が75%以下、数平均分子量が30,000~300,000のブタジエン重合体ブロックである。1,2ビニル結合が5%未満では水素化後の結晶融点が高くなり、形状回復温度が110℃以上となり、取扱いが困難である。逆に1,2ビニル結合が30%を越えると水素化後の結晶融点が室温付近以下となり、形状記憶性が大きく低下する。

水素化後の結晶融点は40℃から110℃の間にあるのが好ましく、希望する形状回復温度に応じて結晶温度を決定するのが好ましい。

重合体ブロックBの数平均分子量が30,000未満では水素化後の重合体の結晶成分が少なく、形状記憶性や加工性に劣り、300,000を越えると流動性が悪くなり加工性が劣る。

重合体ブロックCは、ビニル芳香族化合物が90重量%以上の数平均分子量が5,000~70,000のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックであるか、もしくは1,2ビニル結合が重合体ブロックBよりも低く、数平均分子量が5,000~70,000のブタジエン重合体ブロックである。Cがビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックである場合は、重合体ブロックAと同一であっても異なっても良い。

すなわち本発明の水素化前のブロック共重合体は、3種の重合体ブロックからなるA-B-C型のトリブロック共重合体、および2種の重合体ブロックからなるA-B-A型トリブロック共重合体の2つのタイプを包含する。

重合体ブロックCがAと全く同じくビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックである場合、すなわちA-B-A型のトリブロック共重合体においては熱可塑性重合体としての強力が高くなる。他方、CがBよりも低い1,2ビニル結合を持つブタジエン重合体ブロックの場合、すなわちA-B-C型のトリブロック共重合体では水素化後、結晶融点を2つ持ち、それぞれの融点に対応した形状回復温度を示し、結晶量に対応した形状回復性を示す。

本発明の重合体ブロックAを構成するビニル芳香族化合物単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられるが、好ましくはスチレンである。

本発明の熱可塑性重合体は水素化される前のブロック共重合体中のオレフィン性不飽和結合の80%以上、好ましくは90%以上水素化されていることが重要である。

水素化率が80%未満では耐候性、耐熱性に劣るばかりでなく、結晶融点の温度巾が広くなり、形状回復性が悪

くなる。

本発明のブロック共重合体は炭化水素溶媒中で有機リチウム開始剤を用いて、A成分であるビニル芳香族化合物を重合し、次に、B成分である極性化合物を1,2ビニル結合が所望の5%以上、30%未満の範囲内になるように添加して、1,3-ブタジエンの重合を実施して、最後にC成分であるビニル芳香族化合物、又はビニル芳香族化合物と1,3-ブタジエンもしくは1,3-ブタジエンを添加して重合を行なうことによって水素化前のブロック共重合体が得られる。

さらに他の方法としては、炭化水素溶媒中で有機リチウム開始剤を用いて、まずC成分であるビニル芳香族化合物又はビニル芳香族化合物と1,3-ブタジエンもしくは1,3-ブタジエンを重合して重合体ブロックCを生成後、B成分である1,3-ブタジエン及び極性化合物を添加し、重合を行い、最後にA成分であるビニル芳香族を重合して水素化前のブロック共重合体が得られる。重合に用いられる炭化水素溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロペンタン、2-メチル・ブテン-1、2-メチル・ブテン-2などから1種又は2種以上選んで用いられる。また有機リチウム開始剤としてはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、プロピルリチウム、アミルリチウム、ブチルリチウム/バリウムノニルフェノキシド/トリアルキルアルミニウム/ジアルキルアミノエタノールのアルカリ金属塩又はモルアルキレングリコールのアルカリ金属塩などが用いられる。

また重合の際にアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジメチルジクロロケイ素、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロルメチルベンゼンなどのカップリング剤を添加することによって一般式(A-B-C)_n-Xで表わされる重合体分子鎖が延長または分岐されたマルチブロック共重合体が得られる。このようなマルチブロック共重合体も水素化することによって本発明の熱可塑性重合体が得られる。

ブロック共重合体の水素化はNi、Pd、Pt、Rh、Ru、Reなどの金属をシリカアルミナ、カーボンなどで担持された触媒やリン化合物を配位子とする0~2価の錯体化合物、チタノセンジクロライド、チタノセンジフェニル、チタノセンジトリル、チタノセンジベンジル、四塩化チタン、ジルコニウムジクロライド、トリスアセチルアセトナート鉄、トリスアセチルアセトナートコバルト、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ビスアセチルアセトナートニッケル、オクタン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、などの遷移金属化合物と周期律表第1~3族の有機リチウム、ポリマーリチウム、ジアルキルマグネシウム、グリニャール試薬、ジアルキル亜鉛、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド、などの有

機金属化合物とを組合せてなる触媒を用いて水素圧1~100kg/cm²、反応温度0~150℃の範囲で行なわれる。

水素化されたブロック共重合体溶液からは触媒の残渣を除去し、フェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し重合体溶液から容易に単離することができる。重合体の単離は例えば、重合体溶液に、アセトン又はアルコールなどを加えて沈殿せしめる方法、または重合体溶液を熱湯中に攪拌下、投入し溶媒を蒸留除去する方法などで行なうことができる。

10 本発明の形状記憶熱可塑性重合体は、それ自体加工性が良いので、他の重合体との混合組成物とせず、単味で形状記憶材料として使用することができる。そのため、成形体の固定と、変形の固定とが単一成分の重合体中で行なわれるので高い形状回復率と速い回復速度を示す。

しかしながら加工性その他の物性の一層の改良のために、本発明の効果を著しく損なわない範囲内において他の重合体と混合して形状記憶材料として使用することもできる。混合する重合体としてはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが好適である。混合割合は水素化ブロック共重合体100重量部に対し0~50重量部の範囲が好ましい。また本発明の形状記憶材料に硬度や可塑性等を調整するために、必要により無機充填剤や可塑剤を配合することができる。更に、重合体成分に添加する一般的な添加剤である安定剤や顔料等は、本発明の場合にも同様に適宜添加することができる。

20 添加する無機充填剤の量は、重合体成分100重量部当り5~100重量部が適当である。無機充填剤の例としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、タルク、マイカ、ベントナイト、シリカ、カーボン等が挙げられる。100重量部を越える無機充填剤の使用は、得られる重合体組成物の衝撃強度を低下させるので好ましくない。

30 重合体のブレンド、各種添加剤の配合は押出機、ニーダー、ロール等を用いて行なうことができる。混合温度は60~200℃、好ましくは80~180℃である。

40 このようにして得られる形状記憶材料は、形状記憶特性が優れているのみならず、剛性、強度、耐衝撃性等の機械的物性も良好であり、しかも加工性に優れており射出成形、押出成形、又はコンプレッション成形など各種の成形法を用いて任意の形状の成形物を得ることができる。更に低温加工、成形物の再加工も容易であるので成形機により成形した後で手作業による微修正も可能であり、この特徴を生かして種々の形状記憶性能を生かした用途に利用出来る。

50 形状記憶材料として使用するためには本発明の形状記憶熱成形物を40~110℃の温度において所望の形状に変形し、変形させた成形物をそのまま0~40℃の温度に冷却して形状を固定し、次いで40~110℃の温度に加熱して成形物の変形前の形状に回復させる。ここで変形前の形状とは完全にもとの状態に回復する場合のみを意味す

るものではなく、変形前の形状あるいはそれに近い形状に回復させることをも包含すると理解されるべきである。

形状記憶材料材料の代表的な用途としては例えば、スイッチ、型取り材や、副木、ギブス等の医療用患部固定材料および各種スポーツ用防具材、玩具、人形、造花、及びインテリア用品などがあげられる。

また本発明の形状記憶材料を射出成形、押出成形もしくはコンプレッション成形等によって円筒状もしくはその他の各種形状に成形した後、延伸または拡張処理することによって熱収縮性を有する成形物を得ることができる。このような延伸または拡張した熱収縮性成形物はガラスの保護材、柱の保護材、カップリングデバイスや電線被覆材、結束チューブなどに用いることができる。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。なお、各種の測定方法は、下記のとおりである。

重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、竹内著、ゲルパーミエーションクロマトグラフ、丸善(株)刊行に準じ、次のようにして測定した。

分子量既知の標準ポリスチレン (東洋ソーダ (株) 製、単分散ポリスチレン) を使用して、分子量 M とその GPC (Gel Permeation Chromatograph) カウントを測定し、分子量 M と EV (Elution Volume) の相関図校正曲線を作図する。このときの濃度は、0.02重量%とする。

標準ポリスチレンによる校正曲線をユニバーサル法により、校正曲線に補正する。

GPCの測定法により、試料のGPCパターンをとり、前記により分子量 M を知る。その際の試料調整条件および GPC測定条件は、以下のとおりである。

試料調整

(a) α -ジクロロベンゼン溶媒に、老化防止剤である 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを 0.08重量%添加し、溶解する。

(b) 試料を 0.1重量%になるように、 α -ジクロロベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。

(c) 三角フラスコを 120℃に加熱し、約 60分間攪拌し、溶解させる。

(d) その溶液を GPC にかける。なお、GPC 装置内で自動的に孔径 0.5 μm の焼結フィルターでろ過させる。

GPC測定条件

(a) 装置：米国ウォーターズ社製 150C 型

(b) カラム：東洋ソーダ (株) 製、H タイプ

(c) サンプル量：500 μl

(d) 温度：135℃

(e) 流速：1 μm /分

(f) カラム総理論段数：1 $\times 10^4 \sim 2 \times 10^4$

(アセトンによる測定値)

M_w/M_n は、上記結果より算出した。

(DSCによる融点)

示差走査熱量計 (DSC) は、デュボン (株) 910 型 Differential Scanning Calorimeter を用い、記録計はデュボン (株) 990 型 Thermal Analyzer を用いた。サンプル量は 10 \pm 0.1mg、Reference としては α -アルミナ (島津製作所 (株) DSC 用標準試料) 10.1mg を用いた。測定はまず室温でサンプルおよび Reference を DSC に装填し、+180℃まで加熱し、その後 1 分間に 10℃の一定速度で -140℃まで冷却する。次いで 1 分間に 20℃の昇温速度で分析する。得られる代表的な DSC パターンを第 1 図に示す。本発明で求められる融点 (T_m) は第 1 図の吸熱ピークの最大値である。

融解熱はインジウム (In) の融解熱を基準にして求めた。

実施例 1

(1) 51 オートクレーブに脱気脱水したシクロヘキサン 2500g、テトラヒドロフラン 0.5g、スチレン 75g を仕込んだ後、*n*-ブチルリチウム 0.50g を加えて重合を行なった。重合温度 70℃で等温重合した。転化率がほぼ 100% となった後、1,3-ブタジエン 350g を添加して 70℃等温重合を行ない、転化率がほぼ 100% となったのを確認後、最後にスチレン 75g を加え、重合を行ない、水素化前のトリブロック共重合体を得た。

(2) 次に別の容器で、チタノセンジクロライド 1.95g をシクロヘキサン 30ml とテトラヒドロフラン 15ml とに分散させて、室温でトリエチルアルミニウム 2.68g と反応させた。

得られた暗青色の見かけ上均一な溶液を (1) で得られたポリマー溶液に加え、50℃で、5.0kgf/cm² の水素圧力下、1 時間水素化反応を行なった。その後、メタノール・塩酸で脱溶媒し、2,6-ジ-*tert*-ブチルカテコールを加えて減圧乾燥を行なった。水素化前のブロック共重合体及び水素化ブロック共重合体の分子特性を第 1 表に示し、DSC 曲線を第 1 図に示した。ここで得られた水素化 ABA トリブロック共重合体をプレス成形し、幅 5mm、厚さ 2mm、長さ 10cm の試験片を作成した。この試験片を 80℃の温度で角度 180 度折返し、そのまま 20℃に急冷することによって形状を固定した。次いで各温度の温水中に入れて折り返し角の回復度を測定して形状回復率として表わし、その状態に至るまでに要した時間を測定して形状回復速度とした。

温度(℃)	40	60	70	80	90
形状回復率 (%)	0	50	92	98	100
形状回復速度 (sec)	—	10	9	2	1.5

実施例 2

実施例 1 の水素化 ABA トリブロック共重合体の水素化反応をさらに続けて、ブタジエンユニットの水素化率を

99%に高めた。水素化重合体の物性を第1表に示す。

この水素化ABAトリブロック共重合体を実施例1と同様に成形し、形状回復性を測定した。

温度(℃)	40	70	80	90
形状回復率 (%)	0	80	98	100
形状回復速度 (sec)	—	8	2	1

比較例 1

実施例1と同様の装置を用い、水素化前のABAトリブロック共重合体のBブロック成分のブタジエンユニットのビニル含量が35%の重合体を実施例2と同様に水素化した。

水素化前及び水素化後の重合体の物性を第1表に示した。この水素化ABAトリブロック共重合体を実施例1と同様に形状記憶性を測定したが、形状を固定できなかった。

実施例 3

実施例1と同様の装置を用い、水素化前の分子特性が第1表に示す共重合体を合成し、実施例1と同様に水素化反応を行なった。

得られた結果を第1表に示した。この水素化ABAトリブロック共重合体を実施例1と同様に形状記憶性を測定した。

温度(℃)	30	50	60	70	80
形状回復率 (%)	0	50	91	97	100
形状回復速度 (sec)	—	10	11	2.5	2

実施例 4

実施例1と同様の装置を用い、第1表に示す水素化ABCトリブロック共重合体を合成した。水素化前及び水素化後の重合体の物性を第1表に示した。

実施例1と同様に形状記憶性を測定した。

温度(℃)	50	70	90	110	
形状回復率 (%)	70	75	92	100	
形状回復速度 (sec)	13	10	8	3	

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	実施例 4
未水素化重合体					
ブロック共重合体のタイプ	ABA	ABA	ABA	ABA	ABC
(Aブロック)					
Aブロック成分の数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	1.7	1.7	1.8	2.0	3.1
スチレン含量 (W+%)	100	100	100	100	100
(Bブロック)					
Bブロック成分の数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	8.1	8.1	8.0	9.0	7.0
ビニル含量 (%)	18	18	35	23	28
(Cブロック)					
Cブロック成分の数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	1.7	1.7	1.8	2.0	3.5
ブタジエン重合体中のビニル含量 (%)	—	—	—	—	14
スチレン含量 (W+%)	100	100	100	100	0
ブロック共重合体の数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	11.5	11.5	11.6	13.0	13.6
重量平均分子量/数平均分子量	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
水素化重合体					
水素化率					
ブタジエンユニットの水素化率 (%)	91	99	98	98	97
スチレンユニットの水素化率 (%)	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
DSC分析					
結晶融点 (℃)	76	83	35	65	54/98
結晶融解熱 (cal/g)	8.6	9.6	2.1	1.2	7.4
ガラス転移温度 (℃)	-44	-40	-51	-45	-48

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	実施例 4
成形シート					
引張強度 (kgf/cm ²)	305	325	265	275	185
破断時伸び (%)	420	380	560	450	350
メルトフローインデックス (240℃、12.5kg荷重、g/10分)	0.7	0.6	0.6	0.3	0.3

【発明の効果】

A-B-Cブロック連鎖を含むブロック共重合体中のブタジエン重合体ブロックBのビニル含量を特定の範囲にコントロールし、これを水素化することによって得られたブロック共重合体を含む本発明の形状記憶材料は、形状回復率が高く、形状回復速度が速い等、形状記憶特性に優れ、かつ成形加工が容易で、特に射出成形性およ

び低温加工性に優れるので成形機による成形および手作業による微修正が可能であり、形状記憶材料としての広範囲な用途に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

第1図は実施例1で得られた本発明の水素化ブロック共重合体のDSC曲線である。

【第1図】

